

塗料およびコーティング材のチキソトロピーおよびせん断回復挙動の調査

著者

Fabian Meyer, Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany

キーワード

レオロジー、品質管理のためのレオロジー、塗料とコーティング材、チキソトロピー、せん断回復

はじめに

塗料やコーティング材は高度に構造化された流体であり、いくつかの異なるコンポーネントで構成されています。顔料や染料などの着色剤は色を提供し、適用される材料の最終強度に寄与します。バインダーは、顔料を取り囲み、凝集を防ぐフィルム形成成分です。また、光沢、耐久性、柔軟性、靱性などの最終製品の特性にも影響します。

さらに、最終的な塗膜の一部にならない輸送媒体として溶剤を使用することもできます。最後に、表面張力を変更したり、チキソトロピー挙動を最適化したり、塗膜の仕上がり外観を改善したりするために、さまざまな種類の添加剤を添加できます。これら全ての成分は、最終塗料製品の流動挙動に寄与します。

加工や輸送中さらには塗布中では塗料やコーティング材は広範囲のせん断速度にさらされています。例えば処理中の材料のポンプ性については、中程度以上のせん断速度において粘度と

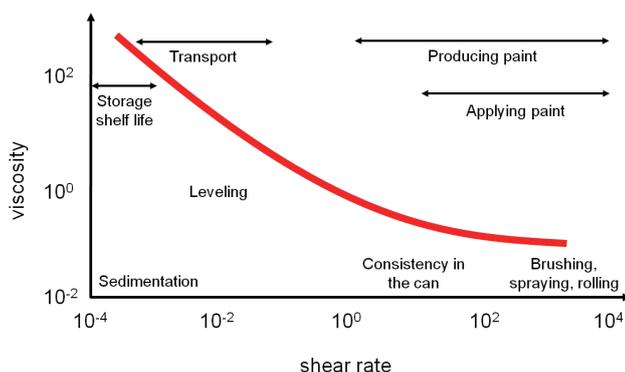


図1. 塗膜の粘度と用途に応じたせん断速度



図2. 同心円筒型ペルチェ温度制御ユニットおよびCC25DIN測定ジオメトリーを搭載したHAAKE Viscotester IQレオメーター

強い相関関係があります。その一方で、保存期間は低せん断速度と降伏挙動が重要です。図1は塗料の粘度に依存するせん断速度と、せん断領域と相関する用途とのプロセス例を示しています (1)。

塗料のレオロジー性能を評価するためには通常、複数のせん断速度で測定する必要があります。特に塗布挙動の調査には、ブラシ、ロール、スプレーガンなどのさまざまなツールの使用を想定し、より包括的な試験方法が必要です。高いせん断速度での微細構造の変化と、静止状態またはより低い応力やひずみでの回復を測定することは、配合の最適化や最終製品の評価に有用なツールとなります。

材料および測定方法

Thermo Scientific™ HAAKE™ Viscotester™ iQレオメーターと、同心円筒型ペルチェ温度制御ユニットおよびDIN測定ジオメトリー (CC25) を組み合わせて、市販されているさまざまな種類の塗料を測定しました (図2)。試験材料は、標準的な壁用塗料、下塗り塗料、平滑面用ラッカーです。測定は全て20 °Cで行いました。

塗料やコーティング材のチキソトロピー挙動を調べるための一般的な試験方法は、低せん断速度から高せん断速度へのせん断速度依存 (CRモード)、それに続く最高せん断速度での定常せん断速度、さらには低せん断速度へのせん断速度依存を含むループ実験です (2)。Thermo Scientific™ HAAKE™ RheoWin™ ソフトウェアを使用したチキソトロピーループ試験の典型的な試験手順を図3に示します。

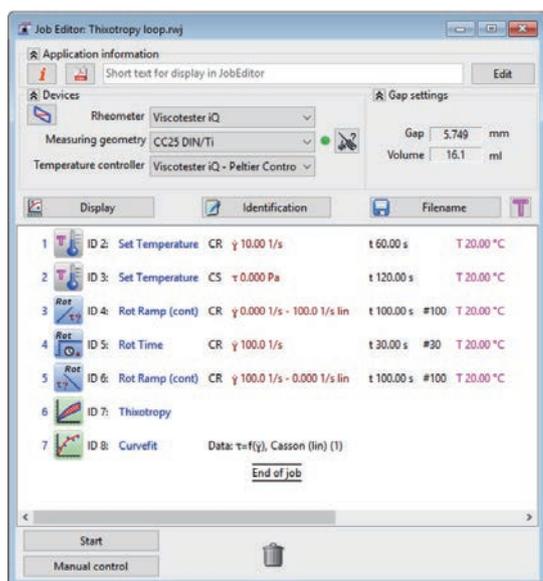


図3. HAAKE RheoWinによるチキソトロピーループ実験の測定作業 (データ評価を含む)

測定手順の最初に10 s⁻¹のせん断速度で60秒間、続いて停止状態での120秒の休止時間を設けました。これによりサンプルは設定温度20 °Cに安定し、異なるサンプルや充填物の比較を最適化するために、実際の実験前に定義されたせん断履歴を達成できました。実際のチキソトロピーループ実験には、次の3つの要素が含まれます。まず、せん断速度を100秒間で0から100 s⁻¹まで上昇させました。最大せん断速度でさらに30秒間保持し、その後、0 s⁻¹までせん断速度を降下させました。最後の2つの要素はデータ評価用です。まず、せん断の上昇曲線と降下曲線の間のヒステリシス面積を計算し、試料のチキソトロピー挙動を定量化しました。非チキソトロピー性材料は、上向きと下向きの傾斜に対して同一の粘度曲線を示すため、ヒステリシス領域がありません。この種の材料は、加えられた応力やひずみから瞬時に回復します。一方、ヒステリシス領域が大きいほど、その材料はチキソトロピーであると考えられます。この種の材料は、加えられた応力やひずみから瞬時には回復しません。ヒステリシス領域が大きいほど、その材料はチキソトロピーであると考えられます。ヒステリシス面積は、チキソトロピーの絶対測定のように、使用した実験設定に強く依存します。

異なる材料を比較できるのは、同じ設定で同じ手順で試験を行った場合だけです。最後のプログラムでは、材料の降伏応力を計算するためにCassonモデルによるカーブフィットを適用しました。降伏挙動は、垂直壁に塗料を塗る際の垂れを予測するために重要です (3)。

チキソトロピーループ試験の大きな欠点の1つは、高いせん断速度にさらされた後、材料が回復するのに必要な時間についての情報が得られないことです。この情報は、材料が高いせん断速度にさらされた後の粘度の経時変化をモニターする、いわゆるせん断回復実験から得られます。しかし、材料の回復を測定できるのは、加えるせん断応力 τ またはせん断速度が小さい必要があります。最初のステップでは、構造破壊されていない材料の粘度が測定され、その後、試料の微細構造を破壊するために高せん断速度測定を行います。第3段階では、高せん断衝撃後の回復をモニターするため、加える力またはせん断速度を再び初期値まで減少させます。

HAAKE Viscotester iQレオメーターを使用すると、2種類の方法でせん断回復試験を行えます。第1段階と第3段階は、低せん断速度 (CR) で実施することで、破壊されない状態の構造を持つ材料のベースラインを取得し、時間依存性の回復を測定できます。どちらのプログラムも、低いせん断応力で実施することもできます。この方法は、塗料を表面に塗布した後に塗料に作用する重力の影響を、せん断速度実験よりもよくシミュレートできます。ただし、この試験は、応力制御 (CS) モードで動作するレオメーターでのみ実施できます。どちらの方法でも、中間部はせん断速度制御 (CR) で実施します。図4は、HAAKE RheoWinソフトウェアのCRモードで実施する3段階せん断回復試験の典型的な試験セットアップを示しています。

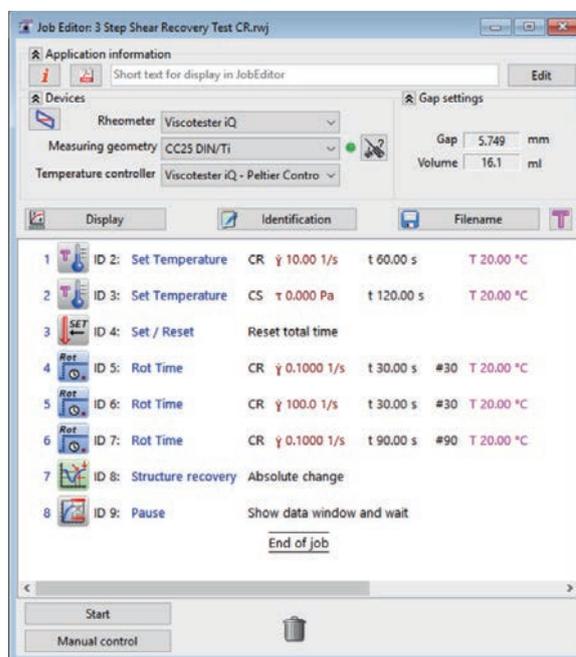


図4. HAAKE RheoWinによるCRモードでの3段階せん断回復試験 (データ評価を含む)

図5は、CSモードで行った同じ実験のセットアップを示しています。チキソトロピーループ試験に関して、最初の2つのプログラムは、比較可能性と再現性を向上させるために、材料の事前調整のために設定しています。この種の測定の粘度データは時間に対してプロットされるため、3つ目のプログラムは総実験時間tをゼロにリセットし、データ取得をゼロ秒から開始させます。プログラム3から6 (CRモードでの試験の場合) は、実際のせん断回復実験のためのものです。CSモードで実験を行う場合、最初のステップと最後のステップは一定の低いせん断応力で行います。一定せん断と回復部分の間に、回転速度をゼロrpmに戻すための「温度設定」プログラムを設定しています。このステップを入れない場合、2つ目のプログラムで高いせん断速度によって引き起こされる影響により、回復の初期に誤ったデータを取得してしまう恐れがあります。最初と最後のプログラムに選択するせん断応力は、レオメーターの測定範囲内の回転速度に対応する必要があります。この場合、サンプルの予備試験が必要になることがあります。どちらの試験方法でも、最後のプログラムはデータ評価のために使用します。HAAKE RheoWinソフトウェアを使用すると、構造回復テストの包括的なデータ評価が可能です。

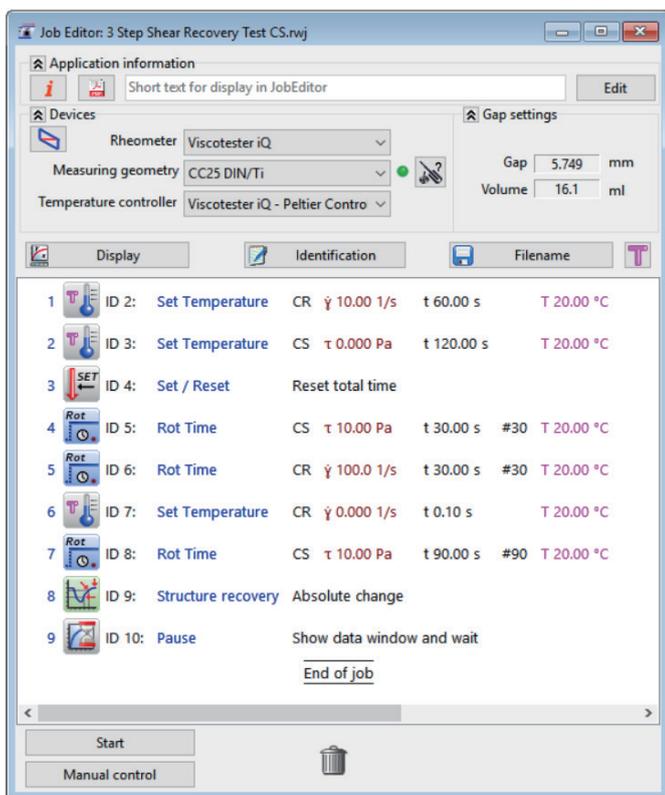


図5. HAAKE RheoWinによる3段階せん断回復試験の測定ジョブデータ評価を含むCSモードでのテスト

結果と考察

3つの塗料のチキソトロピーループ実験の結果を図6に、表1には図3に示すHAAKE RheoWin測定ジョブのデータ評価プログラムの結果を示します。これには、せん断応力 τ と降伏応力 τ_0 の上向き曲線と下向き曲線の間のヒステリシス領域が、Cassonモデルによる解析から導き出されました。

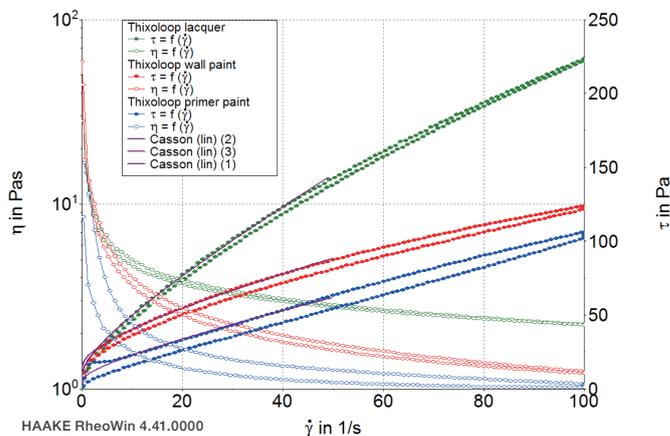


図6. ラッカー、壁用塗料、下塗り塗料のチキソトロピーループ実験の結果

表1. ラッカー、壁用塗料、下塗り塗料のヒステリシス面積と降伏応力の計算値

塗料タイプ	ヒステリシス面積 in Pa/s	τ_0 in Pa Casson モデルを使用
ラッカー	339	9.2
壁用塗料	452	15.1
下塗り塗料	732	5.2

図6と表1からわかるように、ラッカーはヒステリシス面積が最も小さく、これは3つの試料の中で最もチキソトロピー性が低いことを示しています。この材料は、せん断速度またはせん断応力が除去されると、ほとんど瞬時に回復することが期待できます。このような挙動は、垂直な壁に塗料を塗布した後の垂れや液滴の形成を避けるのに有利です。しかし、回復時間が早いいため、塗布工具を取り外したときに表面が不均一になったり、凸凹したりすることもあります。壁用塗料と下塗り塗料はともに、高いせん断速度でより高いチキソトロピー性を示し、粘度はより低くなります。これらの2つのサンプルは、下塗り塗料と比較して、より優れたレベリング性が期待できます。

全てのサンプルは、せん断回復試験も行いました。前のセクションで述べたように、この種の試験を行うにはさまざまな方法があります。使用する手順によって、結果も異なることが予想されます。図7は、壁用塗料の3つの試験結果を示しています。初期段階と回復段階は、せん断速度 0.1 s^{-1} のCRモードと、それぞれ8 Paと10 Paの異なるせん断応力をかけたCSモードで行いました。

CRモードを使用した場合、壁用塗料は最も早い回復を示しますが、第一段階での全体的な粘度も最も低いです。選択したせん断速度が低いとはいえ、CRモードでは連続的なせん断が行われるため、材料が静止しているとは考えられません。したがって、この結果は部分的にしか役立たない可能性があります。CSモードを使用した場合、初期粘度値はより高く、より破壊されていない構造を示しています。回復は遅く、時間依存性が高いことが分かります。より低いせん断応力を使用した場合、90秒後に回復プログラムの粘度はほぼ初期値になります。

これは、同じ材料で行ったチキソトロピーループの結果とよく相関しています。

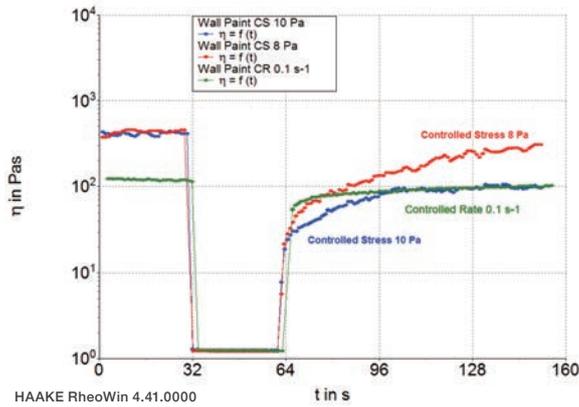


図7. 異なる設定を用いた壁塗料の3段階せん断回復試験の結果

図8は、初期および回復プログラムのせん断応力を8 PaとしたCSモードによる3種類の塗料の比較です。壁面塗料は初期粘度が最も高く、高せん断ステップの開始時に最も大きく低下していることがわかります。90秒までの回復率は68%でした。静止時（または低応力時）の粘度が高いと通常、相分離や沈殿などの影響が低くなり（図1参照）、製剤の保存性が向上します。中～高せん断速度領域での低粘度は、少ない労力で簡単に塗布できるため好ましいと言えます（例えばブラシを使用した時など）。遅い回復は塗膜のレベリング性を向上させます。

ブラシ跡やローラー跡は、粘度が瞬時に回復しない場合は回避され、均一な表面を形成できます。しかし、回復が遅すぎると、特に水平面に塗布した場合、材料が垂れ下がり、液滴が形成される傾向があります。構造破壊後の遅すぎる回復と早すぎる回復の間で適切なバランスを見つけることは、新しい塗料処方の開発において重要なポイントになります。

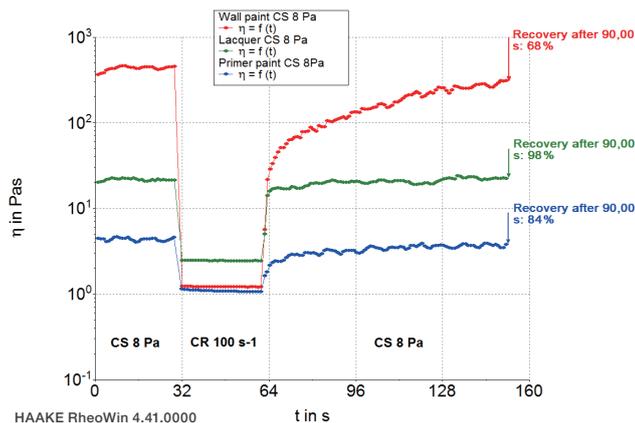


図8. CSモードによる壁面塗料（赤）、ラッカー塗料（緑）、下塗り塗料（青）の3段階せん断回復試験結果

この試験では、ラッカーはほぼ瞬時に回復します。数秒後には粘度はほぼ一定になり、最初の状態とほぼ同レベルになります。これらの結果は、チキソトロピーループ実験で得られたデータとよく相関しており、ラッカーは3つのサンプルの中で最も小さなヒステリシス領域を示しました。他の2つのサンプルと比較すると、高せん断速度におけるラッカー粘度の値は約2倍 ($2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) です。下塗り塗料は、全体として最も低い粘度を示しました（低応力時および高せん断速度時）。チキソトロピーループ実験で得られた結果から予想されるように、材料の回復は遅いことがわかります。90秒後、粘度は初期値の84%でした。初期粘度と高せん断粘度、および最終的な回復度の数値を表2にまとめました。

表2. ラッカー、壁面塗料、下塗り塗料の初期粘度、高せん断粘度、および最終的な回復度

塗料タイプ	初期粘度 at 8 PaのPa.s	平衡粘度 at 100 s ⁻¹ の Pa.s	回復率 90秒後 %
ラッカー	21.5	2.4	98
壁面塗料	431	1.2	68
下塗り塗料	4.3	1.1	84

結果

チキソトロピー挙動の測定は、塗料やコーティングの性能と適用性を評価する重要な方法です。

チキソトロピー挙動の測定は、塗料やコーティング材の性能と適用性を評価するための重要な手法です。HAAKE Viscotester iQ レオメーターは、標準的な粘度計の能力を超えた最新の品質管理用の製品です。一般的なチキソトロピーループ試験に加え、応力制御 (CS) モードでの測定が可能な本製品は、より正確で包括的な材料特性評価を可能にします。これには、複雑な塗料配合の塗布および加工挙動を調査するためのせん断回復実験も含まれます。

参考文献

1. Patton, T. C., 1979, Paint Flow and Pigment Dispersion, 2nd Edition, John Wiley & sons, New York, 12
2. Barnes H. A., 1997, Thixotropy- a review, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 70, 1-33
3. Schramm G., 2004, A practical Approach to Rheology and Rheometry, 2nd Edition, Thermo Fisher Scientific, 143-144

詳細はこちらをご覧ください thermofisher.com/rheometers

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

©2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc **MC075-A2403OB**

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

thermofisher.com